

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336491

(P2000-336491A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000. 12. 5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 2 3 F 1/28		C 2 3 F 1/28	4 K 0 5 7
// C 0 9 K 13/12		C 0 9 K 13/12	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150165

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999. 5. 28)

(71) 出願人 000114488

メック株式会社

兵庫県尼崎市東初島町1番地

(72) 発明者 秋山 大作

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(72) 発明者 斉藤 知志

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

Fターム (参考) 4K057 WA05 WA07 WB03 WE08 WE30
WG01 WG02 WG03

(54) 【発明の名称】 ニッケル用マイクロエッチング剤

(57) 【要約】

【課題】 ニッケル表面を樹脂と接着した場合にアンカー効果が充分に発現されるような深い凹凸のある形状に粗化することのできるマイクロエッチング剤を提供する。

【解決手段】 塩化第二鉄5～39重量%、塩酸0.01～2重量%、ポリアミン鎖およびカチオン性基の少なくとも一方を分子中に有する高分子化合物0.000001～1重量%を含有する水溶液からなるニッケル用マイクロエッチング剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化第二鉄5～39重量%、塩酸0.01～2重量%、ポリアミン鎖およびカチオン性基の少なくとも一方を分子中に有する高分子化合物0.000001～1重量%を含有する水溶液からなるニッケル用マイクロエッチング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ニッケル表面を深い凹凸のある形状に粗化することのできるマイクロエッチング剤に関する。本発明のマイクロエッチング剤は、例えばニッケル材表面に被膜を形成したり、他部材と接着する場合の前処理など、ニッケル材の表面処理に広く使用することができる。

【0002】

【従来の技術】ニッケルと樹脂との接着性を向上させるために、従来からスクラブ研磨やバフ研磨により、ニッケル表面を粗化することが行われている。しかしながら、このような物理的研磨法では、充分粗化されず、樹脂との接着性に優れた深い凹凸を得ることは困難である。また、塩化第二鉄と塩酸とからなる水溶液でニッケル表面をマイクロエッチングして粗化することも検討されているが、このようなマイクロエッチング剤でも浅く滑らかな凹凸しか得られず、樹脂との接着性が不充分である。

【0003】一方、鉄系合金のエッチング剤として、特開昭63-79983号公報には、第二鉄塩、ポリアミン、有機硫黄化合物、有機キレート化合物および無機酸（塩酸、硫酸または硝酸）を含有する水溶液が記載されている。しかしながら、この水溶液でニッケルをマイクロエッチングすると、前記公報にも記載されているように、平滑で光沢のある表面になり、樹脂との接着性はかえって低下してしまう。

【0004】また、本出願人による特開平9-41162号公報には、銅の酸化剤、ポリアミン鎖および（または）カチオン性基を有する高分子化合物を含有する水溶液が、銅表面を粗化し得ることが記載されている。しかしながら、この水溶液がニッケル表面に対し、どのように作用するか、全く不明であった。すなわち、銅は水素よりも酸化還元電位の高い貴な金属であるのに対し、ニッケルは水素よりも酸化還元電位の低い卑な金属であり、腐食溶液に対する反応性が全く異なるのである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ニッケル表面を樹脂と接着した場合にアンカー効果が充分に発現されるような深い凹凸のある形状に粗化することのできるマイクロエッチング剤を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、塩化第二鉄5～39%（重量%、以下同様）、塩酸0.01～2%、

ポリアミン鎖およびカチオン性基の少なくとも一方を分子中に有する高分子化合物0.000001～1%を含有する水溶液からなるニッケル用マイクロエッチング剤に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明のニッケル用マイクロエッチング剤に関して詳細に説明する。本発明における塩化第二鉄は、ニッケルを酸化溶解する作用を有する。塩化第二鉄の濃度は5～39%、好ましくは7～15%である。前記濃度が5%未満ではエッチング速度が遅くなりすぎて深い凹凸を得るための処理時間が長くなり、またエッチング剤の許容ニッケル溶解量が少なくなる。前記濃度が39%を超えるとエッチング速度が速くなりすぎてエッチング量の制御が困難になり、深い凹凸が得にくくなる。

【0008】本発明における塩酸は、酸化されたニッケルのエッチング剤中への溶解を促進する作用があり、かつ許容ニッケル溶解量を増加させる作用がある。塩酸の濃度は0.01～2%、好ましくは0.03～0.5%である。前記濃度が0.01%未満では前記効果が不充分であり、2%を超えるとエッチングムラが生じやすくなり、一定の凹凸形状を得ることが困難になる。

【0009】本発明における高分子化合物は、その分子中に少なくともポリアミン鎖およびカチオン性基の一方を有し、水溶液中でカチオン性の挙動を示す分子量が1000以上、好ましくは数千から数百万の高分子化合物（以下、カチオン高分子という）である。前記カチオン高分子の作用の詳細は不明であるが、ニッケル表面に不連続に吸着し、孔食状態をつくりだすものと推定される。前記カチオン高分子の具体例としては、例えばポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリアリルアミン、第4級アンモニウム塩型スチレンの重合体、第4級アンモニウム塩型アミノアルキル（メタ）アクリレート、第4級アンモニウム塩型ジアリルアミンの重合体、第4級アンモニウム塩型ジアリルアミンとアクリルアミドとの共重合体、アミノアルキルアクリルアミドの塩の重合体、カチオン性セルロース誘導体等があげられる。前記塩としては、例えば塩酸塩があげられる。また、カチオン高分子として、樹脂や繊維の帯電防止剤、廃水処理用の高分子凝集剤、毛髪用リンスのコンディショニング成分等として市販されているものを使用してもよい。前記カチオン高分子のうちでは、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンポリアミン等が溶解性に優れ、また発泡性が低いという点から好ましい。これらカチオン高分子は、2種以上を併用してもよい。カチオン高分子の濃度は、0.000001～1%である。特に好ましい濃度はカチオン高分子の種類により異なるが、0.0001～0.5%程度である。前記濃度が0.000001%未満ではその効果が不充分で深い凹凸を得ることができなくなり、また1%をこえると逆に防錆作

用を示して平滑な形状にエッチングされるようになる。

【0010】本発明のマイクロエッチング剤には、さらに界面活性剤、キレート剤等の種々の添加剤を、必要に応じて添加しても良い。

【0011】本発明のマイクロエッチング剤は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調整することができる。前記水としては、イオン交換水が好ましい。

【0012】本発明のマイクロエッチング剤の使用法に特に限定はないが、例えばニッケルにマイクロエッチング剤をスプレーする方法、マイクロエッチング剤中にニッケルを浸漬する方法などがあげられる。前記方法のうちでは、ニッケルとの反応によって生じた第一鉄イオンが空気酸化によって第二鉄イオンに戻され、エッチング能力を回復させることができるためスプレー法が好ましい。したがって、浸漬法の場合は、空気を吹き込むためのバブリング等を行うことが好ましい。

【0013】本発明のマイクロエッチング剤を使用する場合、深い凹凸を得るためにはニッケルの表面から0.5~4 μ m、好ましくは2~3 μ mの深さまでエッチングすることが好ましい。尚、このエッチング量は、エッチング前後でのニッケルの重量変化と、ニッケルの表面積及び密度から算出した値である。また、エッチングに際して、エッチング剤の温度は通常20~40℃、エッチング時間は10秒~2分が好ましく、エッチング速度は通常0.5~5 μ m/分である。

【0014】処理されるニッケルの種類によっては、マイクロエッチングの前に予備的処理を行ってもよく、例えば光沢電解ニッケルめっき膜の場合、凹凸をつくりやすくするために、マイクロエッチングの前に150~3

00℃で20~60分間加熱するのが好ましい。

【0015】また、樹脂との接着性をさらに向上させるために、マイクロエッチングの後にシラン系やチタン系のカップリング剤を塗布してもよく、防錆処理を行ってもよい。

【0016】

【実施例】実施例1~5および比較例1~5

厚さ70 μ mの銅箔表面に、厚さ10 μ mの電解ニッケルめっきを施した試験箔を作製した。次に表1に示す組成のマイクロエッチング剤を調製し、これに前記試験箔を25℃、60秒間の条件で浸漬し、ニッケル表面をエッチングした。エッチング量を表1に示す。得られた表面を3500倍の電子顕微鏡により観察したところ、実施例1~5で得られた表面は何れも深くて細かい凹凸が形成されていたのに対し、比較例1~5で得られた表面は何れも実施例に比べて凹凸が大きく単位面積当りの数も少なかった。次に、エッチングされた試験箔を、厚さ0.15mmの多層配線板用プリプレグ（三菱瓦斯化学（株）製のGEPL-170）と積層プレスした後、JISC 6481（1990）に準じて幅1cmの銅箔を残して残りの銅箔を除去し、引き剥がし強さを測定した。その結果を表1に示す。

【0017】比較例6~7

実施例1と同様に作製した試験箔を、バフ（#240エメリーバフ）またはスクラブ（G20スチールグリッドによるグリットグラスト）により研磨し、プリプレグとの接着性を調べた。結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

表 1

組成 (重量%)			エッチング量 (μm)	引合動かし強さ (N/mm)
実施例 1	塩化第二鉄 塩酸 サンフロック700 イオン交換水	5 1 0.0005 残	0.7	1.00
実施例 2	塩化第二鉄 塩酸 エポミンP-1000 イオン交換水	15 0.5 0.001 残	2.4	1.14
実施例 3	塩化第二鉄 塩酸 コンセンスCP-104 イオン交換水	30 0.01 0.8 残	3.8	1.02
実施例 4	塩化第二鉄 塩酸 サンフロック700 イオン交換水	10 0.3 0.0005 残	1.6	1.24
実施例 5	塩化第二鉄 塩酸 エポミンP-1000 イオン交換水	20 0.5 0.000003 残	2.8	1.09
比較例 1	塩化第二鉄 イオン交換水	25 残	3.2	0.63
比較例 2	塩化第二鉄 塩酸 コンセンスCP-104 イオン交換水	45 0.3 0.1 残	8.5	0.71
比較例 3	塩化第二鉄 塩酸 イオン交換水	25 0.5 残	2.9	0.58
比較例 4	塩化第二鉄 ペンタエチレンヘキサミン チオジグリコール アミノトリ(メチレンホスホン酸) イオン交換水	25 3.5 3.5 4.5 残	2.5	0.32
比較例 5	塩化第二鉄 塩酸 ペンタエチレンヘキサミン チオジグリコール アミノトリ(メチレンホスホン酸) イオン交換水	25 7 3.5 3.5 4.5 残	2.3	0.29
比較例 6	バフ研磨		—	0.59
比較例 7	スクラブ研磨		—	0.74

【0019】注) サンフロック700 : 三洋化成工業(株)製のカチオン性高分子凝集剤
 エポミンP-1000 : 日本触媒(株)製の平均分子量10000のポリエチレンイミン
 コンセンスCP-104 : センカ(株)製の平均分子量200000の第4級アンモニウム塩型のジアリルアミン重合体
 【0020】表1に示す通り、実施例に示すマイクロエッチング剤で処理することにより、プリブレグとニッケルとを強固に接着することができる。
 【0021】
 【発明の効果】ニッケル表面を本発明のマイクロエッチ*

*ング剤で粗化することにより、例えばAS樹脂、ABS樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリプロピレン、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル等の熱硬化性樹脂等の種々の樹脂との接着性を向上させることができる。すなわち、例えば接着剤、塗料、成形用樹脂やプリント配線板等の電子部品用絶縁樹脂等との接着性を向上させることができる。